

Wojciech ŻÓRAWSKI*

**WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE
NANOSTRUKTURALNYCH POWŁOK
KOMPOZYTOWYCH NATRYSKANYCH
NADDŹWIĘKOWO**

**TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF HVOF SPRAYED
NANOSTRUCTURED COMPOSITE COATINGS**

Słowa kluczowe:

powłoka kompozytowa, smar stały, nanostruktura, HVOF, współczynnik tarcia

Key words:

composite coating, solid lubricant, nanostructure, HVOF, COF

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nanostrukturalnej powłoki kompozytowej WC12Co/Fe₃O₄ natryskanej naddźwiękowo (HVOF). Badania nanostrukturalnych proszków oraz natryskanych powłok były realizowane za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM), mikroskopu transmi-

* Politechnika Świętokrzyska, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, e-mail: ktrwz@tu.kielce.pl

syjnego (TEM) i dyfraktometru (XRD). Pokazały one, że proszki WC12Co i Fe₃O₄ zawierają nanokryształy. Badania natryskanych powłok potwierdziły, że w ich skład wchodzi również nanokryształy. Natryskane powłoki WC12Co zawierały niewielką ilość fazy W₂C, WC_{1-x} i W, natomiast skład fazowy powłoki Fe₃O₄ nie uległ zmianie. Badania przeprowadzone na testerze tribologicznym T-01 wykazały mniejszy współczynnik tarcia dla nanostrukturalnej powłoki kompozytowej niż konwencjonalnej.

WPROWADZENIE

Węzły tarcia powinny charakteryzować się wysoką odpornością na zużycie, co umożliwi oszczędności materiałów, oraz niskim współczynnikiem tarcia, co pozwala na obniżenie ilości energii zużywanej na pokonanie oporów ruchu. Spełnienie tych wymagań umożliwia odpowiedni dobór materiałów na parę trącą oraz dodatkowo wprowadzenie czynnika smarnego, który jest dostarczany do miejsc tarcia. Uniknięcie bezpośredniego styku powierzchni współpracujących elementów pary trącej pozwala na wyeliminowanie patologicznych procesów zużywania jak zużycie adhezyjne, ściernie i cieplne. Rozdzielenie współpracujących powierzchni można uzyskać w wyniku zastosowania smarów płynnych lub plastycznych. Jest to jednak związane z koniecznością wprowadzenia do konstrukcji dodatkowego systemu smarowania, bardzo często z uszczelnieniami oraz wymiennikami ciepła. Konieczna jest również obsługa w celu kontroli ilości i jakości oraz uzupełnienia środka smarującego niezbędnego do poprawnej pracy urządzenia. Niesprawność układu smarowania prowadzi do przyspieszonego zużycia a w konsekwencji do awarii urządzenia.

Rozdzielenie współpracujących powierzchni możliwe jest również przez wprowadzenie do pary trącej smaru stałego. Smar stały tworzą materiały, które odznaczają się stosunkowo małymi siłami spójności i w konsekwencji dają się łatwo odkształcać plastycznie. Smary stałe mogą posiadać budowę krystaliczną lub bezpostaciową. Mała spójność może charakteryzować całe ciało będące smarem stałym lub też może występować tylko na pewnych uprzywilejowanych kierunkach poślizgu i wtedy pod względem spójności ma ono charakter anizotropowy. Z powodu takich właściwości materiały te z jednej strony są odporne na ściskanie a z drugiej podatne na ścinanie, tj. przesuwanie warstw. Materiały,

które można zastosować jako smary stałe, powinny charakteryzować: stabilność termiczna, obojętność chemiczna, wysoka temperatura topnienia, dobra przewodność elektryczna (dla pewnych zastosowań), odporność na utlenianie, mała lotność, zdolność do zabezpieczenia antykorozyjnego, brak higroskopijności, wysoka adhezja do powierzchni smarowanego elementu [L. 1–3]. Do najstarszych i najczęściej stosowanych smarów stałych należy grafit i dwusiarczki molibdenu. Ich właściwości powodują, że są one nadal przedmiotem wielu prac badawczych i są wykorzystywane w wielu technologiach [L. 4–7]. Smarami stałymi są również tlenki, które znajdują się na powierzchni wielu metali. Ich obecność jest wynikiem reakcji tlenu znajdującego się w powietrzu z metaliczną powierzchnią. Zabezpieczają one współpracujące powierzchnie przed zatarciem. W przypadku ich braku wzrasta współczynnik tarcia i występuje zużycie adhezyjne. Taka sytuacja występuje przy współpracy powierzchni metalicznych w próżni, gdzie bardzo szybko występuje ich zatarcie [L. 8, 9]. Niektóre tlenki żelaza również posiadają właściwości smaru stałego. Stosuje się je do natryskiwania plazmowego pierścieni tłokowych i tulei cylindrowych w mieszaninie składającej się z 40% Cr_3C_2 i 60% Fe_3O_4 [L. 10]. Proszkami kompozytowymi na bazie żelaza przy użyciu systemu natryskiwania plazmowego „Rotoplazma” są pokrywane powierzchnie cylindrów w blokach silników spalinowych. Powstające tlenki żelaza odgrywają istotną rolę w procesach tarcia pomiędzy pierścieniem tłokowym a powierzchnią cylindra [L. 11–13].

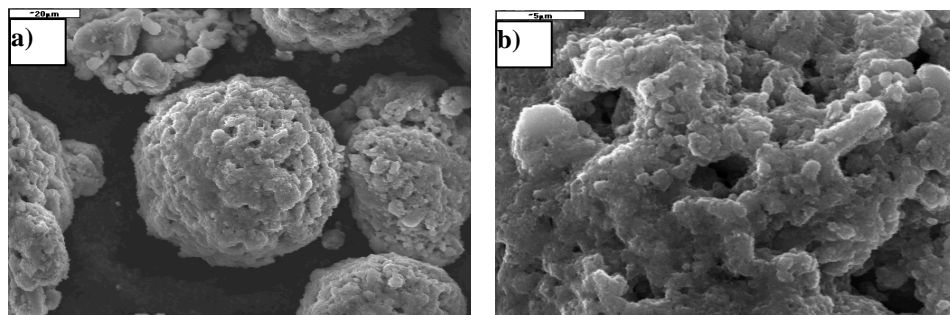
W pracy przedstawiono wyniki badań nanostrukturalnych kompozytowych powłok natryskanych z nanostrukturalnego proszku WC12Co z 15% dodatkiem nanostrukturalnego tlenku żelaza Fe_3O_4 , który posiada właściwości smaru stałego.

EKSPERYMENT

Materiały

W procesie natryskiwania naddźwiękowego zostały zastosowane dwie mieszaniny proszków: o budowie nanostrukturalnej oraz konwencjonalnej. Mieszanina proszków nanostrukturalnych to 85% WC12Co Nanox™S7412 + Fe_3O_4 Nanox™26FE23, natomiast w skład mieszaniny proszków konwencjonalnych wchodziły 85% WC12Co Amperit 519.074 + 15% Fe_3O_4 Inflox™26FE23. Właściwości proszków i natryskanych powłok WC12Co Nanox™S7412 oraz WC12Co Amperit 519.074 zostały

przedstawione w pracy [L. 14]. Na **Rys. 1 i 2** przedstawiona jest morfologia proszku Fe_3O_4 Inflox™26FE23 Fe_3O_4 .



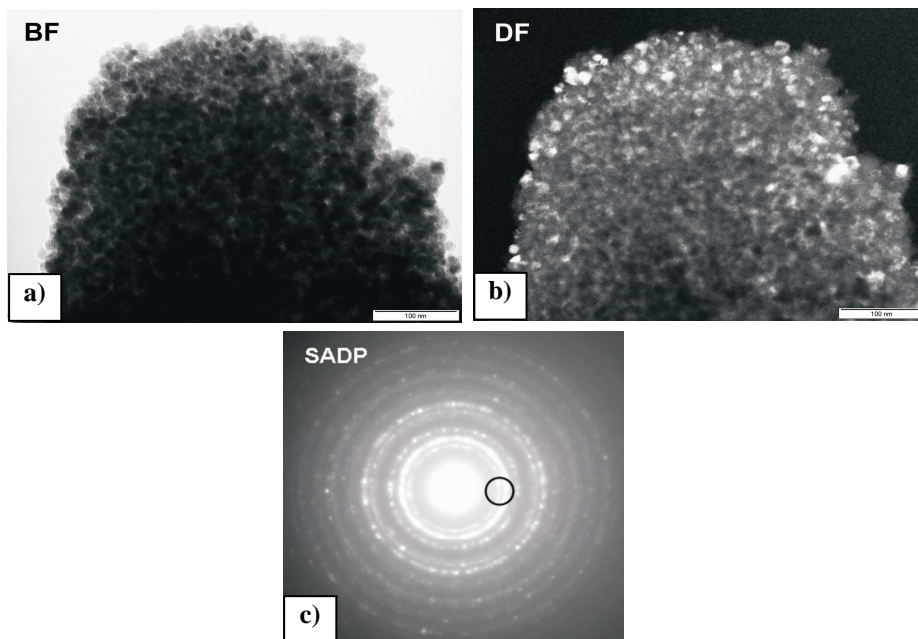
Rys. 1. Morfologia proszku Fe_3O_4 Nanox™26FE23: a) ziarno, 1000x, b) powierzchnia ziarna, 5000x

Fig. 1. Morphology of Fe_3O_4 Nanox™26FE23 powder: a) grain, 1000x, b) surface of grain, 5000x

Ziarna nanostrukturalnego proszku Fe_3O_4 Nanox™26FE23 mają nieregularny kształt kulisty (**Rys. 1a**). Proszek powstał w wyniku procesu aglomerowania i spiekania ziaren Fe_3O_4 , które posiadały bardzo zróżnicowaną wielkość oraz nieregularne kształty. Widoczne są również bardzo drobne ziarna. Powierzchnia ziarna proszku jest porowata, co pozwala założyć, że całe ziarno charakteryzuje się wysokim stopniem porowatości (**Rys. 1b**). Na **Rys. 2** pokazany jest obraz mikrostruktury tego proszku w jasnym polu (BF) (**Rys. 2a**), w ciemnym polu (DF) (**Rys. 2b**) oraz odpowiadająca jej dyfrakcja elektronowa (SADP) (**Rys. 2c**). Okrąg na obrazie dyfrakcyjnym wskazuje pozycje przesłony obiektywowej użytej do wykonania obrazu w ciemnym polu. W praktyce daje to obraz krystalitów [jasne cząstki o orientacji odpowiadające dwóm wybranym refleksom (płaszczyznom krystalograficznym)]. Dlatego też z obrazu w ciemnym polu można dość dokładnie oszacować wielkość krystalitów. W tym przypadku wynosi ona $13 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$.

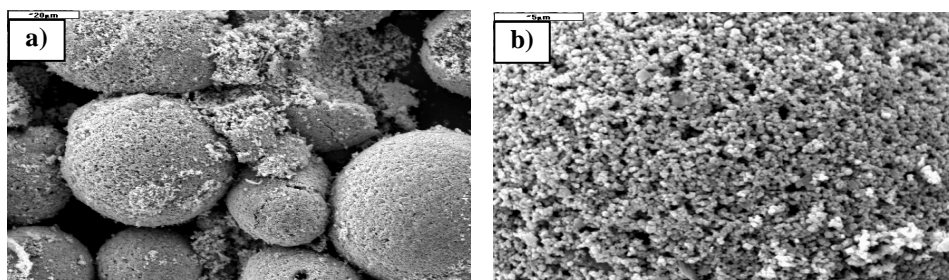
Ziarna proszku Fe_3O_4 Inflox™26FE23 są pokazane na **Rys. 3a**. Część z nich ma kształt regularnej kuli. Widoczne są pęknięcia ziaren, a część z nich jest uszkodzona. Widoczny jest bardzo duży udział ziaren bardzo drobnych, posiadających budowę płatkową, które bardzo często

przylegają do większych ziaren kulistych. Analiza powierzchni kulistego ziarna proszku (**Rys. 3b**) pozwala na stwierdzenie, że są one zbudowane z submikrometrycznych ziaren Fe_3O_4 , pomiędzy którymi znajdują się małe pory.



Rys. 2. Obraz mikrostruktury cząstki proszku Fe_3O_4 Nanox™26FE23: a) w jasnym polu (BF), b) w ciemnym polu (DF), c) dyfrakcja elektronowa (SADP)

Fig. 2. Fe_3O_4 Nanox™26FE23 particles analyzed by: a) bright field imaging (BF), b) dark field imaging (DF), c) selected area electron diffraction (SADP)



Rys. 3. Morfologia proszku Fe_3O_4 Inflox™26FE23: a) ziarno, 1000x, b) powierzchnia ziarna, 5000x

Fig. 3. Morphology of Fe_3O_4 Inflox™26FE23 powder: a) grain, 1000x, b) surface of grain, 5000x

Natryskiwanie naddźwiękowe

Do natryskiwania powłok zastosowano system natryskiwania naddźwiękowego HVOF (High Velocity Oxyliquidfuel Spray) Hybryd Diamond Jet (Sulzer Metco), w którym jako paliwo została zastosowana mieszanina propanu z tlenem. Natryskiwanie przeprowadzono przy następujących parametrach: ciśnienie propanu – 0,69 MPa, natężenie przepływu propanu – 77 NI/min, ciśnienie tlenu – 1,03 MPa, natężenie przepływu tlenu – 253 NI/min, ciśnienie powietrza – 0,72 MPa, natężenie przepływu powietrza – 375 NI/min, odległość natryskiwania jawna – 200 mm, gaz podajnika – argon.

Metodologia

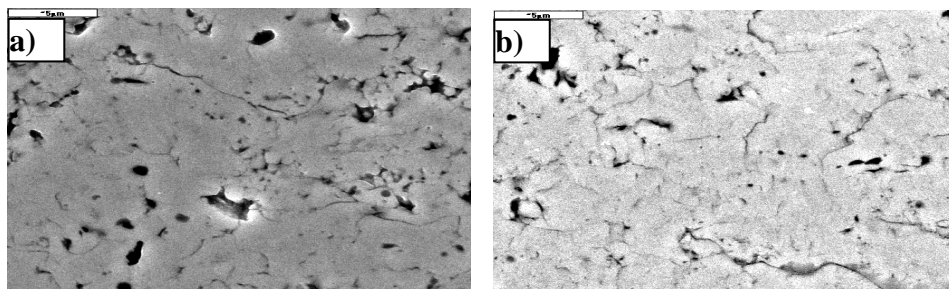
Analiza mikrostruktury oraz składu chemicznego natryskanych powłok została przeprowadzona za pomocą mikroskopów skaningowych JSM-5400 z mikrosondą ISIS 300 Oxford (EDS) i FEI COMPANY Nova™ NanoSEM 200 oraz mikroskopu transmisyjnego Philips CM20 z EDAX EDX. Do badań składu fazowego zastosowano dyfraktometr typu D8 Advance (Bruker). W badaniach zastosowano filtrowane promieniowanie serii $K\alpha$ anody Co o długości fali $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$. Pomiary mikrotwardości zostały przeprowadzone na zglądach metalograficznych za pomocą mikrotwardościomierza Matuzawa Co., Ltd., typ MMT-X3A z automatycznym odczytem mikrotwardości. Wynik badania był średnią z 10 pomiarów. Pomiary chropowatości powierzchni przeprowadzono z użyciem przyrządu Form Talysurf-120L. Do określenia współczynnika tarcia zastosowano tester tribologiczny T-01 (kulka–pierścień).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na **Rys. 4a** pokazana jest mikrostruktura natryskanej naddźwiękowo powłoki Fe_3O_4 Nanox™26FE23. Widoczne są pory oraz granice pomiędzy słabo odkształconymi ziarnami proszku. Mimo że proszek ten stosuje się głównie w natryskiwaniu plazmowym, gdzie proces zachodzi w wyższej temperaturze, to – jak widać – również w procesie natryskiwania naddźwiękowego tlenek tworzy zwartą powłokę z widocznymi niewielkimi porami.

Tak jak w przypadku powłoki Fe_3O_4 Nanox 26FE23, również w natryskanej powłoce z proszku Fe_3O_4 Inflox 26FE23 (**Rys. 4b**) można za-

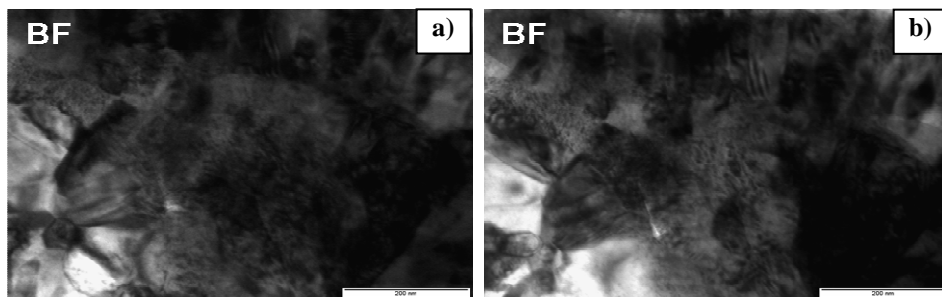
uważyć wyraźne granice pomiędzy słabo odkształconymi ziarnami proszku oraz pory w natryskanej powłoce. Brak jest wyraźnych różnic w morfologii powłoki natryskanej z proszku nanostrukturalnego i konwencjonalnego.



Rys. 4. Zgląd metalograficzny natryskanej naddźwiękowo powłoki Fe_3O_4 : a) Nanox™26FE23, b) Inflox 26FE23

Fig. 4. Cross-section of HVOF sprayed Fe_3O_4 coating: a) Nanox™26FE23, b) Inflox 26FE23

Przeprowadzona analiza mikrostruktury powłoki Fe_3O_4 Nanox 26FE23 wykazała, że nanoziarna znajdujące się w proszku zostały zachowane w natryskanej naddźwiękowo powłoce. Na obrazie mikrostruktury w jasnym polu (**Rys. 5a,b**) widoczne są nanoziarna kolumnowe i równoosiowe.

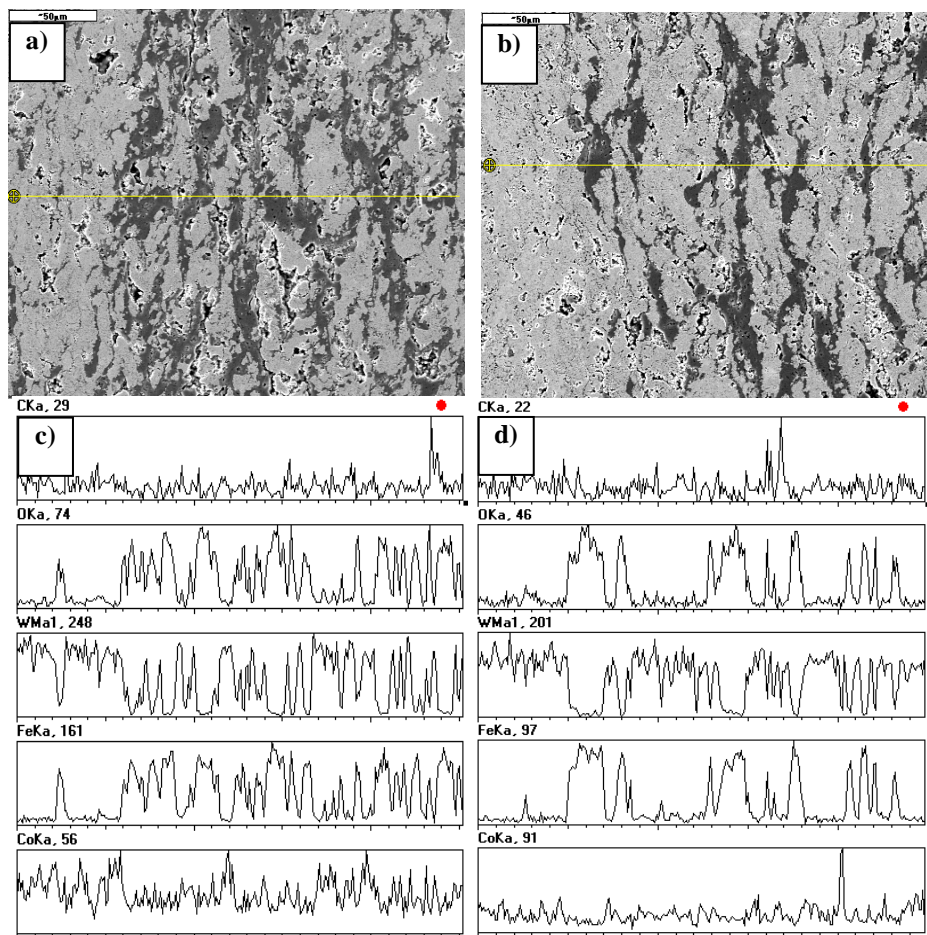


Rys. 5. Mikrostruktura powłoki Fe_3O_4 w jasnym polu (BF): a, b) nanoziarna kolumnowe i równoosiowe

Fig. 5. Microstructure of Fe_3O_4 coating in bright field imaging (BF): a, b) column-shaped and uniaxial nanograins

Na **Rys. 6a** pokazana jest mikrostruktura kompozytowej powłoki nanostrukturalnej 85% WC12Co Nanox™S7412 + 15% Fe_3O_4

Nanox™26FE23. Obszary ciemnej fazy, to tlenek żelaza Fe_3O_4 Nanox natryskany w mieszaninie z nanostrukturalnym węglikiem wolframu. Na podstawie analizy liniowej (**Rys. 6c**) można stwierdzić, że obecność



Rys. 6. Mikrostruktura powłoki kompozytowej natryskanej naddźwiękowo: a) nanostrukturalnej 85%WC12Co Nanox™S7412 + 15% Fe_3O_4 Nanox™26FE23, b) konwencjonalnej 85%WC12Co Amperit 519.074 + 15% Fe_3O_4 Influx™26FE23, c) analiza liniowa powłoki Rys. 6a, d) analiza liniowa powłoki Rys. 6b

Fig. 6. Microstructure of the HVOF-sprayed composite coatings: a) nanostructured 85%Nanox™S7412 WC12Co + 15%Nanox™26FE23 Fe_3O_4 , b) conventional 85%Amperit 519.074 WC12Co + 15%Influx™26FE23 Fe_3O_4 , c) linear analysis of the coating shown in **Fig. 6a, d) linear analysis of the coating shown in **Fig. 6b****

i poziom zliczeń żelaza i tlenu w badanej mikrostrukturze występuje w tych samych miejscach. Świadczy to o obecności w mikrostrukturze powłoki kompozytowej w tych miejscach Fe_3O_4 . W tych miejscach poziom zliczeń wolframu oraz kobaltu spada prawie do zera. Mikrostruktura kompozytowej powłoki konwencjonalnej 85% WC12Co Amperit 519.074 + 15% Fe_3O_4 Inflox™S7412 jest przedstawiona na **Rys. 6b**. Obraz ten jest bardzo podobny do mikrostruktury konwencjonalnej powłoki kompozytowej. Tak jak w przypadku analizy liniowej (**Rys. 6d**) konwencjonalnej powłoki kompozytowej można stwierdzić, że obecność i poziom zliczeń zarówno żelaza, jak i tlenu w mikrostrukturze powłoki konwencjonalnej pokrywają się i na tej podstawie można wnioskować o obecności w tych miejscach tlenku żelaza Fe_3O_4 o budowie konwencjonalnej.

Powłoki przed testami były szlifowane i polerowane. Chropowatość nanostrukturalnej powłoki kompozytowej 85%WC12Co Nanox™S7412 + 15% Fe_3O_4 Nanox™26FE23 wynosiła $R_a = 0,244 \mu\text{m}$, a powłoki konwencjonalnej 85%WC12Co Amperit 519.074 + 15% Fe_3O_4 Inflox™26FE23 to $R_a = 0,209 \mu\text{m}$. Mikrotwardość Vickersa wyniosła odpowiednio $885,4 \pm 92 \text{HV}0.1$ i $836,7 \pm 116 \text{HV}0.1$.

Badania współczynnika tarcia przeprowadzono z użyciem testera tribologicznego T-01 typu kulka-tarcza. W badaniach zastosowano kulkę o średnicy $\frac{1}{4}$ " wykonaną ze stali 100Cr6. Testy przeprowadzono przy następujących parametrach: prędkość liniowa – 0,5 m/s, obciążenie kulki – 4.9 N, czas próby – 1h. Do obliczeń przyjęto wartość współczynnika tarcia otrzymaną w teście po okresie 1 h. Współczynnik tarcia dla nanostrukturalnej powłoki kompozytowej wyniósł 0,34, natomiast dla powłoki kompozytowej natryskanej z materiałów konwencjonalnych był prawie dwukrotnie wyższy i wyniósł 0,67.

WNIOSKI

1. Zarówno nanostrukturalny tlenek żelaza Fe_3O_4 Nanox, jak i konwencjonalny tlenek żelaza Fe_3O_4 Inflox w procesie natryskiwania naddźwiękowego tworzą zwartą powłokę z niewielkimi porami. Brak jest wyraźnych różnic w morfologii obydwóch powłok.
2. Analiza dyfraktometryczna wykazała, że w procesie natryskiwania naddźwiękowego nanostrukturalny i konwencjonalny tlenek żelaza nie zmienia swojego składu fazowego.

3. Brak jest wyraźnych różnic w morfologii powłok natryskanych z materiałów konwencjonalnych i z materiałów nanostrukturalnych 85%WC12Co + 15%Fe₃O₄.
4. Natryskana nanostrukturalna powłoka kompozytowa wykazała twardość 885,4±92 HV0.1 wyższą o 6% niż kompozytowa powłoka natryskana z proszków konwencjonalnych.
5. Współczynnik tarcia dla nanostrukturaknej powłoki kompozytowej wyniósł 0,34 i był o połowę niższy niż w przypadku konwencjonalnej powłoki kompozytowej.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2010 jako projekt badawczy nr N503 015 32/2296.

LITERATURA

1. Hebda M.: Procesy tarcia, smarowania i zużywania maszyn. ITeE – PIB, Warszawa – Radom 2007.
2. Lawrowski Z.: Technika smarowania, WN PWN, Warszawa 1996.
3. Buckley D.H.: Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1981.
4. Wu, J.-H.; Phillips, B.S.; Jiang, Wenping; Sanders, J.H.; Zabinski, J.S.; Malshe, A.P.: Bio-inspired surface engineering and tribology of MoS₂ overcoated cBN–TiN composite coating. Wear Volume: 261, Issue: 5–6, September 20, 2006, pp. 592–599.
5. Gui, Manchang; Kang, Suk Bong : Aluminum hybrid composite coatings containing SiC and graphite particles by plasma spraying. Materials Letters Volume: 51, Issue: 5, December, 2001, p. 396–401.
6. Liu X., Wang L., Xue Q.: A novel carbon-based solid–liquid duplex lubricating coating with super-high tribological performance for space applications. Surface & Coatings Technology 205 (2011), p. 2738–2746.
7. Wu, J.-H.; Phillips, B.S.; Jiang, Wenping; Sanders, J.H.; Zabinski, J.S.; Malshe, A.P.: Bio-inspired surface engineering and tribology of MoS₂ overcoated cBN–TiN composite coating. Wear Volume: 261, Issue: 5-6, September 20, 2006, p. 592–599.
8. Donnet C.: Advanced solid lubricant coatings for high vacuum environments. Surface Coatings and Technology 80 (1996).
9. Drozdov Yu. N.: Tribological problems of mechanical system creation for the moon. INTERTRIBO 2002, Wysokie Tatry 2002.
10. Borisov Y.S., Harłamow A., Sidoenko S.Ł., Adatowska E.N.: Gazotermiczekije pokrytija iz poroszkowych mateiałow, Kijów, Naukowaja Dumka 1987.

11. Barbezat G.: Application of thermal spraying in the automobile industry. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), p. 2028–2031.
12. Ford M., Fisher M.: Method for coating combustion engine cylinders by Plasma Transferred Wire Arc Thermal Spray. *MSE* 121 Spring 2010.
13. Ernst P., Barbezat G.: Thermal spray application in powertrain contribute in saving of energy and material resources. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), p. 4428–4431.
14. Żórawski W.: Mikrostruktura i własności nanostrukturalnych powłok WC12Co natryskanych naddźwiękowo. *Tribologia. Teoria i Praktyka*, 6/2010, p. 307–317.

Recenzent:
Tadeusz BURAKOWSKI

Summary

This paper concerns the results of investigations on a nanostructured WC12Co HVOF sprayed composite mixed with nanostructured Fe₃O₄. The microstructure and composition of nanostructured powders and coatings were analysed using SEM FEI Nova™ NanoSEM 200 and TEM Philips CM20 with EDAX EDX. Investigations of applied powders show that both materials contain nanocrystals. A small quantity of W₂C, WC_{1-x} and W phases were found in WC12Co sprayed coatings; however, the phase composition of the Fe₃O₄ coating did not change. Investigations carried out by means of a T-01 ball-on-disc tribological tester reveal a lower coefficient of friction for the composite nanostructured coating.

